

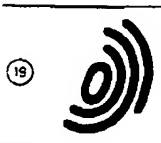
Abstract (Basic): EP 537502 A

Powder composed of microcrystalline, spherical, solid particles of metals and binary and ternary metal alloys, has mean particle dia. of 0.1-5 microns and grain size range within 0.01-25 microns, pref. 0.1-10 microns. Process for mfr. of the powders, grain size range 0.01-50 microns, and equipment for that process are also claimed.

The powders are composed of pure metals or binary and ternary metal alloys, pref. those of Ag, Au, Pd and Pt. Non-spherical metal/metal alloy particles are pref. heated in a furnace to a temp. above their m.pt., and then cooled until they solidify, the novelty being that non-spherical particles with a surface area larger than that of the powder to be produced are used as a starting material. These are suspended in inert carrier gas and passed into a tubular furnace with external heating source (set at 100-250 deg.C. higher than particle m.pt.). After passing through the furnace they are cooled and then sepd. from the suspension by orthodox methods.

USE/ADVANTAGE - For producing inactive metal powders, fine enough for screen printing pastes. Surface area is small enough to impair catalytic effect.

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 537 502 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92116067.7

(51) Int. Cl. 5: **B22F 1/00**

(22) Anmeldetag: 19.09.92

(30) Priorität: 18.10.91 FR 9112890

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
21.04.93 Patentblatt 93/16

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE ES FR GB IT NL PT

(71) Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**  
Weissfrauenstrasse 9  
W-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72) Erfinder: **Dauger, Alain**

36 Chemin des Monts

F-87220 Boisseuil(FR)

Erfinder: **Labregere, Gerard**

6 rue Jean Reblar

F-87170 Isle(FR)

Erfinder: **Roche, Guy**

Chemin de Gigondas

F-87170 Isle(FR)

Erfinder: **Gulnebreiere, Rene**

12 rue Francois Chenieux

F-87000 Limoges(FR)

(54) **Metall- und Metallegierungspulver in Form von mikrokristallinen, kugelförmigen und dichten Teilchen sowie Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung der Pulver.**

(57) Metall- und Metallegierungspulver in Form von mikrokristallinen, kugelförmigen und dichten Teilchen, sowie Verfahren und Vorrichtung zu ihrer Herstellung. Probleme bei der Chipherstellung lassen sich durch Verwendung erfindungsgemäßer Pulver beheben.

Die erfindungsgemäßen Pulver sind durch einen mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,1 µm und weniger als 5 µm und ein Kornspektrum innerhalb 0,01 µm und 25 µm gekennzeichnet.

Das Verfahren umfaßt das Überführen eines nicht-sphärischen Metall- oder Metallegierungspulvers in eine Pulverwolke, Behandlung derselben in einem Ofen bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts und Abtrennung des Pulvers aus kugelförmigen Teilchen aus der abgekühlten Pulverwolke.

Die Vorrichtung zur Herstellung der Pulver umfaßt eine Vorrichtung (1) (bestehend aus (2) bis (7)), einen Ofen (8), dessen Rohr (9) mit Heizvorrichtungen (10) und Kühlvorrichtungen (11) versehen ist, und eine Rückgewinnungskammer (13).

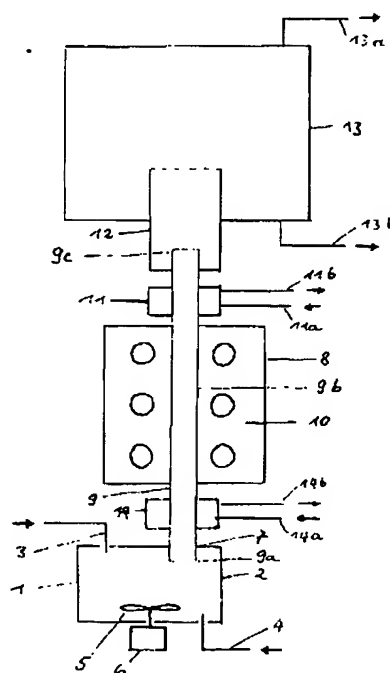


Fig. 3

bei 520 °C gegenüber 790 °C ohne Silber. Das Reduktionsende von PdO wird auf die gleiche Weise von 900 °C auf 700 °C herabgesetzt.

Während der Brennphasen kann das feine Pulver katalytisch mit dem organischen Medium reagieren unter Bildung von warmen Punkten, wobei es zu einer raschen Entgasung, Blasenbildung und zum Aufblättern der Kondensatoren kommt. Die Schwindungseigenschaften sehr feiner Metallpulver sind in der Regel sehr ausgeprägt und können die Eigenschaften der umgebenden dielektrischen Materialien nicht ausgleichen. Folglich bilden sich aus den diskontinuierlichen Metallgruppen mit schwächerer Leitfähigkeit winzige Metall-"Inseln".

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, inaktive Metallpulver bereitzustellen, die fein genug sind für den Einsatz in Siebdruckpasten deren spezifische Oberfläche aber klein genug sein muß, damit die katalytische Wirkung gebremst wird. Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung besteht darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung solcher Pulver, ausgehend von mikrokristallinen Pulvern aus nicht-sphärischen Teilchen, deren spezifische Oberfläche größer ist als der theoretisch berechnete Wert, zu entwickeln.

Die Erfindung betrifft deshalb Pulver von Metallen und binären sowie ternären Metallegierungen in Form von mikrokristallinen, kugelförmigen und dichten Teilchen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der mittlere Teilchendurchmesser zwischen 0,1 µm und weniger als 5 µm und das Kornspektrum innerhalb 0,01 µm und 25 µm, vorzugsweise innerhalb 0,1 µm und 10 µm und insbesondere innerhalb 0,1 µm und 5 µm liegt. Die spezifische Oberfläche der Pulver entspricht annähernd dem auf der Basis der mittleren Korngröße errechneten theoretischen Wert.

Die erfindungsgemäßen Pulver, aber auch Pulver gleicher Morphologie, deren mittlerer Teilchendurchmesser größer als 5 µm ist und deren Kornspektrum innerhalb 0,01 µm bis ca. 50 µm liegt, können mit einem Verfahren hergestellt werden, wobei in Form von nicht-sphärischen Teilchen in einen Ofen eingebrachte Metalle oder ihre Legierungen auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes erhitzt und die erhaltenen Teilchen anschließend abgekühlt werden, damit sie erstarren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Metall- oder Metallegierungspulver oder Pulver aus den Bestandteilen der Legierung in Form von mikrokristallinen, nicht-sphärischen Teilchen mit einer größeren spezifischen Oberfläche als die der herzustellenden Pulver als Ausgangsprodukt verwendet, dieses in einem reaktionsträgen Trägergas suspendiert, die Suspension (Pulverwolke) in einen rohrförmigen Ofen mit externer Beheizung leitet und nach der Passage der Heizzonen des Ofens abkühlt und anschließend

das Pulver aus kugelförmigen Teilchen mit Hilfe bekannter Methoden aus der Suspension abtrennt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird als Ausgangsprodukt ein Metall- oder Metallegierungspulver verwendet, welches durch chemische Synthese, vorzugsweise durch chemische Reduktion von Metallsalzen mit eventuell anschließender thermomechanischer Behandlung, hergestellt wurde.

Als Ausgangsprodukt können im Prinzip alle Pulver verwendet werden, die sich im Trägergas suspendieren lassen. Die Durchlaufgeschwindigkeit der Suspension durch den Ofen und die Temperatur der Heizzone werden so geregelt, daß die geschmolzenen Teilchen beim Eintritt in die Kühlzone kugelförmig sind. Die Heizzone wird vorzugsweise auf eine Temperatur eingestellt, die 100 bis 250 °C über der Schmelztemperatur liegt. Die Teilchen erstarren in einer Kühlvorrichtung, die außen am Ofenrohr oder in einem Teil des Rohres und/oder außerhalb des Ofens angebracht sein kann.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Pulver von unedlen Metallen, wie z. B. Kupfer, Blei, Zinn, Zink, Aluminium sowie Pulver von Edelmetallen, vorzugsweise Silber, Gold, Palladium und Platin hergestellt werden. Darüber hinaus ist das Verfahren auf binäre und ternäre Metallegierungen anwendbar.

Beispielsweise weist ein Pulver einer Ag-Pd-Legierung, hergestellt durch chemische Reduktion eines Silber-Palladium-Mischcarbonates mit Hilfe eines Reduktionsmittels vom Typ eines Aldehyds in wäßriger Phase eine spezifische Oberfläche von 10 m<sup>2</sup>/g (gemessen mittels N<sub>2</sub>-Gasadsorption nach der BET-Methode) und einen Teilchendurchmesser von kleiner 0,1 µm aus. Durch thermomechanische Behandlung des hergestellten Pulvers erhält man ein Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 1 bis 2 m<sup>2</sup>/g. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die spezifische Oberfläche des zuletzt genannten Pulvers auf ca. 0,3 bis 0,5 m<sup>2</sup>/g verringert werden.

Die Erfindung betrifft ebenfalls eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, welche durch die im Zusammenhang mit der Erläuterung der Figur 3 genannten Merkmale gekennzeichnet ist.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele und der anhängenden Figuren näher erläutert:

- Fig. 1 zeigt die Morphologie eines Ausgangspulvers einer Ag-Pd-Legierung.
- Fig. 2 zeigt die Morphologie eines Produktes, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Fig. 1 und 2 stellen Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop dar).
- Fig. 3 zeigt im Längsschnitt ein Schema einer Anlage zur Herstellung von Pulvern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

von kugelförmigen oder nicht-sphärischen Teilchen haben.

Das Verfahren wird durch nachstehende Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1

Das Ausgangspulver - siehe Fig. 1 - ist eine Silber-/Palladium-Legierung mit 30 Gew.-% Pd, die auf chemischem Weg und durch thermomechanische Behandlung hergestellt wurde.

Es besitzt folgende chemisch-physikalischen Eigenschaften:

- Morphologie: Agglomerate von 3 bis 4  $\mu\text{m}$ , in Einzelfällen bis zu 17  $\mu\text{m}$ .
- Spezifische Oberfläche: 1,8  $\text{m}^2/\text{g}$  (Gasadsorption nach der BET-Methode))
- Oxydationsgrad: 80 - 80% des enthaltenen Palladiums oxidiert sich bei der maximalen Oxidationstemperatur.

Versuchsbedingungen:

- Das Verfahren wurde in einer Vorrichtung gemäß Fig. 3 durchgeführt
- Trägergas: Argon, Durchsatz: 1 l/min.
- Drehgeschwindigkeit des Rotors: 3000 U/min.
- Ofentemperatur: 1460 °C

Ergebnisse:

Die Teilchen sind vollkommen kugelförmig - siehe Fig. 2; die Korngröße liegt zwischen 0,2 und 3  $\mu\text{m}$ , die spezifische Oberfläche beträgt 0,43  $\text{m}^2/\text{g}$  (Elektronenmikroskop). Die Teilchen des Pulvers sind vollkommen homogen; die chemische Zusammensetzung hat sich nicht geändert.

Einsatz:

Das Ausgangspulver und das erhaltenen Pulver wurden zur Herstellung der Innenelektroden von keramischen Vielschichtkondensatoren eingesetzt; Herstellung der Kondensatoren nach bekannten Verfahren:

Die Chips auf Basis der Ausgangspulver zeigten einige winzige Metall-Inseln sowie teilweises Aufblättern der Schichten nach dem Sintern bei 150 °C.

Die Chips auf Basis des kugelförmigen Pulvers nach Beispiel 1 zeigten kein Aufblättern nach dem Sintern bei 1150 °C.

#### Beispiel 2:

Ausgangspulver und Versuchsbedingungen sind identisch mit Beispiel 1, der einzige Unterschied besteht darin, daß die Ofentemperatur auf

1320 °C eingestellt wird.

Ergebnisse:

Die Teilchen sind vollkommen kugelförmig, die Korngröße liegt zwischen 0,4 und 4  $\mu\text{m}$ , die spezifische Oberfläche beträgt 0,34  $\text{m}^2/\text{g}$ . Die Teilchen des Pulvers sind vollkommen homogen; die chemische Zusammensetzung hat sich nicht geändert.

Der Oxydationsgrad des enthaltenen Palladiums liegt bei 30% bei der maximalen Oxydationstemperatur von 575 °C. Die bei 1100 °C gemessene Schwindung beträgt 12% gegenüber 40% des Ausgangspulvers. Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient bei 0 und 900 °C liegt nahe an dem der Schichtverbindung, d.h.  $1,68 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ .

Eingesetzt für die Herstellung der Innenelektroden von keramischen Vielschichtkondensatoren zeigten die Chips nach dem Sintern bei 1150 °C kein Aufblättern.

#### Beispiel 3

Das Ausgangspulver ist eine Silber-/Palladium-Legierung mit 70 Gew.-% Pd, die auf chemischem Weg und durch thermomechanische Behandlung hergestellt wurde.

Es besitzt folgende chemisch-physikalischen Eigenschaften:

- Morphologie: Agglomerate von 3 bis 5  $\mu\text{m}$ , in Einzelfällen bis zu 12  $\mu\text{m}$ .
- Spezifische Oberfläche: 1,5  $\text{m}^2/\text{g}$

Versuchsbedingungen:

- Vorrichtung gemäß Fig. 3
- Trägergas: Argon, Durchsatz: 5 l/min.
- Drehgeschwindigkeit des Rotors: 3000 U/min.
- Ofentemperatur: 1500 °C

Ergebnisse:

Die Teilchen sind vollkommen kugelförmig; die Korngröße liegt zwischen 0,2 und 3  $\mu\text{m}$ , die spezifische Oberfläche beträgt 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Die Teilchen des Pulvers sind vollkommen homogen; die chemische Zusammensetzung hat sich nicht geändert.

#### Beispiel 4

Das Ausgangspulver besteht aus Silberteilen, die durch chemische Reduktion gewonnen wurden. Es besitzt folgende chemisch-physikalischen Eigenschaften:

- Morphologie: Agglomerate von 5 bis 7  $\mu\text{m}$ , in Einzelfällen bis zu 25  $\mu\text{m}$ .

fang (9a) des Rohres (9) des rohrförmigen Ofens (8) verbunden ist; der Bereich (9b) des Rohres (9) ist mit einer oder mehreren Heizvorrichtungen (10) umgeben; die eine oder mehrere Kühlvorrichtungen (11) sind innen 5 und/oder außen am Rohr (9) zwischen der Heizzone (9b) und dem Rohrausgang (9c) und/oder innen und/oder außen am Kamin (12), der sich zwischen dem Rohrende (9c) und der Rückgewinnungskammer (13) befindet, angebracht. 10

15

20

25

30

35

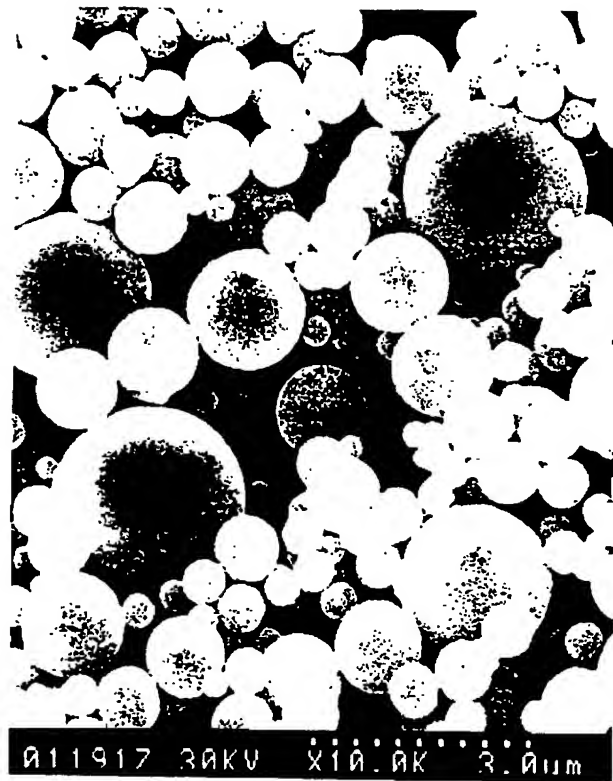
40

45

50

55

7



***Fig. 2***



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 6067

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 282 945 (GTE) * Ansprüche 1,10-12 * ---	1-6	B22F1/00
A	US-A-2 038 251 (H.VOGT) * Seite 1, rechte Spalte, Zeile 43 - Seite 2, rechte Spalte, Zeile 16; Anspruch 1 * ---	3,6	
A	FR-A-823 216 (LIGNES TELEGRAPHIQUES ET TELEPHONIQUES) * das ganze Dokument * -----	3,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B22F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechtsanwalt DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 28 JANUAR 1993	Prüfer SCHRUIERS H.J.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentschriftstück, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EP FORM 130 (01.91) (P040)

This Page Blank (uspto)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**